

德国的 Jochen Kerth 等人^[11]进一步研究了 DAAT 的合成与性质,对其结构进行了表征。实测其生成焓为 +1 035 kJ · mol⁻¹,并测试其感度和真空安定性。用热分析方法对 DAAT 分解机理进行研究,其中 DSC 曲线分解起始温度 289.9 °C,峰温 320 °C;TGA 曲线表明 DAAT 分解分两步,首先在 370 °C 有强烈的放热峰,失重 50%,第二次弱的放热在 370 ~ 550 °C;并用 TG-MS 谱图研究了其主要分解气体产物。

2.1.4 BTATz 的合成

BTATz 氮含量达 80%,生成焓为 883 kJ · mol⁻¹,DSC 起始分解点 264 °C,其热稳定性较好。BTATz 可通过 BDT 与 5-氨基四唑(5AT)高温(135 °C 左右,环丁酮作溶剂)反应得到^[3];或者由氯气氧化 DHT 得对氯四唑,再与 5AT 钠盐反应得到^[9]。

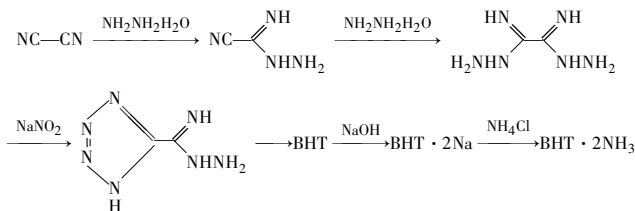
Hiskey 等人^[2]对其进行了作为新型高能钝感炸药应用研究,还将其作为替代 HMX 和 RDX 的推进剂组分,研究了含有 BTATz 推进剂的燃烧性能,得出了燃速高压指数低的结论^[3];而美国海军武器水面中心将其应用于新型无烟灭火剂的研究^[5]。

2.2 四唑类高氮化合物的合成

2.2.1 BHT 及其盐的合成

早期 BHT 的合成是通过合成其银、锰、钠等金属盐再脱金属离子得到产物,其反应产率较低^[12],约为 10% ~ 30%;或者以叠氮化钠作起始物,造成生产成本过高,不适合于工业化生产,从而限制了推广应用。

2000 年,日本联氨公司研究开发了批产联四唑的工艺条件^[12],采用合成联四唑铵盐的方法来生产联四唑,把产率由原来的 30% 提高到 70% 以上;近期联氨公司又采用新的合成方法^[13],经中间产物均二胍基乙二亚胺(OAH)的过渡,把联四唑铵盐产率提高到 80% 以上,更适宜工业化规模生产;同时可得到高纯度的联四唑铵盐^[14],合成路线如下:



Hiskey 等人^[15,16]通过 BHT 与水合肼、羟胺、氨基胍等在一定的条件下反应得到相应的 BHT 有机盐;与氢氧化钡、氢氧化锶、硫酸铜反应得到相应的金属盐,用于少烟彩色火焰烟火技术的应用研究。

2.2.2 偶氮四唑盐的合成

偶氮基引入四唑分子结构中,既提高了氮含量又

增加生成焓,而且偶氮四唑的非金属盐与其金属盐不同,感度低且不吸湿。Hiskey 等人^[4]通过碱性氧化法首先将 5-氨基四唑(5-AT)转化成偶氮四唑钠盐或钾盐,然后其钠盐与氯化铵在 30 ~ 35 °C、浓氨水条件下反应得到偶氮四唑铵盐(AZT);与三氨基胍硝酸盐(TAGN)在 80 ~ 90 °C 反应得到偶氮四唑三氨基胍盐(TAGZT);与硝酸胍在 80 ~ 90 °C 反应得到偶氮四唑胍盐(GZT)。

GZT 有良好的低感度爆炸性能,感度与 TATB 相当,GZT 还可代替叠氮化钠用于气囊安全装置,而 AZT 和 TAGZT 可作为替代 RDX 和 HMX 的组分,应用于低特征信号推进剂^[4]。

2.2.3 BTA 及其盐的合成

1964 年 Norris 等^[17]采用叠氮化钠、二氰胺钠和氯化三甲基铵盐合成了 BTA,但存在氯化三甲基铵价格昂贵、过量使用叠氮化钠及产品净化复杂等弊端。

Highsmith 等人^[18]改进了合成方法,在酸性条件下用二氰胺钠盐与叠氮化钠反应合成 BTA,同时控制反应条件得到 BTA 球形微粒,使其具有高的比表面积,适用于气体发生剂配方。

Hiskey 等人^[19]对 BTA 的合成也进行了研究,并通过 BTA 水合物分别与浓氨水、水合肼、氢氧化锶、氢氧化钡和硫酸铜在一定条件下反应,从而得到其相应的盐,应用于气体发生剂和少烟彩色火焰烟火的研究^[15]。

2.3 部分化合物的结构表征

部分化合物的核磁共振和红外光谱数据见表 1,其中¹H NMR、¹³C NMR 谱图的化学位移 δ 以 TMS 内标、氘代 DMSO 作溶剂(DAAT 用 DMF 作溶剂)。

表 1 部分高氮化合物的谱图数据^[3,4,10]

化合物代号	¹ H NMR δ	¹³ C NMR δ	IR(KBr)
BTATz	12.5 (s,4H)	151.74,158.25	3421,3000,1615,1436,1127
DAAT	8.93 (s,4H)	163.6,167.9	3372,3283,3194,1629,1506,,1059
AZT	7.35 (bs,4H)	171.6	-
GZT	7.24 (bs,12H)	158.1,172.9	-
TAGZT	4.45 (bs,12H), 8.61 (s,6H)	159.1,173.4	-

3 应用研究

3.1 钝感炸药

四唑四唑类高氮含能化合物及其铵、胺、胍、胍盐

和硝基、硝酸和高氯酸盐等物质^[8],大部分具有高氮含量和高生成焓的特征,多是安全性、安定性较好的固态化合物,其中一些分子结构中并无氧,却具有高能量和高爆轰速度的特征^[4]。如果说一些呋咱化合物,代表着高生成焓的无氢炸药的诞生,则偶氮四唑有机盐类高氮含能化合物的出现标志着有机无氧炸药的诞生,这在炸药领域具有重要意义。其爆速达到 $7\ 100 \sim 9\ 050\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, $2.5\ \text{kg}$ 落锤感度的 50% 爆炸高度为 $21.4\ \text{cm}$ 到大于 $320\ \text{cm}$ ^[2]。除了偶氮四唑铵盐 AZT 和

偶氮四唑三氨基胍盐 TAGZT 的感度与 RDX 相近外,其它感度性能均比 RDX 钝感,甚至一些高氮含能化合物的感度与典型的低钝感炸药 TATB 相当,如 GZT,有可能成为新的高能钝感炸药中的一类成员。而 AZT 不含结晶水,不吸湿,虽然冲击感度与 RDX 相似,但将 AZT 与氧化剂硝酸铵混合,却可作钝感炸药应用^[4]。而 LAX-112、DAAT 和 BTATz 等四嗪化合物本身就是以高能钝感炸药的目标合成出的。表 2 列出了部分炸药和高氮含能化合物的爆炸性能和感度性能。

表 2 一些常见炸药和高氮含能化合物的爆炸性能和感度性能^[2,4]

Table 2 Properties of additional explosives and some high nitrogen energetic compounds

物质	密度 ρ / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	ΔH_f / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$D^{1)}$ / ρ	爆压 p / Gpa	$H_{50}^{2)}$ / cm	临界直径 / mm	熔化分解点 ³⁾ / $^{\circ}\text{C}$
TNT	1.65	-74.72	6825/1.56	/	200	11	240
RDX	1.82	89.24	8700/1.70	33.7/1.77	24	7	204
LAX-112 + OXY461	1.834	+164	8260/1.81	24.2/1.78	179	<6	245
DAAT	1.78	+862	7730/1.78	24.1/1.78	70	/	252
TATB + 5% Kel-F	1.938	-154	7710/1.90	28.9/1.90	>320	9	~330
DAAF + 5% Kel-F	1.747	+443	7980/1.69	29.9/1.69	>320	<3	248
DAAzF	1.70	+536	7420/1.60	26.2/1.65	>320	<3	315
BTATz	1.76	+883	7520/1.76	22.3/1.76	32-200	/	264
AZT	1.53	+443.5	7600	18.7	21.4	/	/
AZT/AN	/	/	8980	31.2	39.5	/	/
TAGZT	1.602	+1074.3	9050	29.2	25	/	/
GZT	1.53	+409.6	7100	15.5	>320	/	/

注:1) D 为爆速,其单位为 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; 2) 测定 H_{50} 的落锤重为 $2.5\ \text{kg}$; 3) 熔化分解点由 DSC 测得。

3.2 固体推进剂

导弹武器的发展不仅要求固体推进剂具有很高的能量,而且要求推进剂在保持适当高的能量的同时,具有低特征信号、钝感和环保等特性。高氮化合物密度、生成焓和气体生成量都较高,大多数物质的感度比 RDX 和 HMX 低,气体产物多为氮气,可达到少烟或无烟的效果,可望成为一种能量添加剂,在某些方面替代 RDX、HMX 和 Al,成为低特征信号推进剂新的可选组分。

研究表明^[3],能量性能方面相对于比冲为 $2\ 587.2\ \text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 AP/Al/聚丁二烯推进剂,用 BTATz 直接替代 Al,其理论比冲也可达到 $2\ 273.6\ \text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。燃烧性能方面^[2],BTATz 表现出高燃速低压力指数的特点,以 3% 的 Kel-F800 树脂作为粘合剂,在常压到接近 $19.1\ \text{Mpa}$ 的范围内,BTATz 的燃速从 $5.6\ \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 变化到 $75\ \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$,由此计算得出的燃烧压力指数为

0.49,压力指数低,低压燃烧性能极为突出;BTATz 与 DHT 一样,几乎没有或者是没有火焰阵面,将其装入 $0.25\ \text{mm}$ 的玻璃管内时,BTATz 可以维持其燃烧火焰阵面。BTATz 比 RDX 钝感,50% $2.5\ \text{kg}$ 落锤感度为 $32 \sim 200\ \text{cm}$,RDX 为 $24\ \text{cm}$, $12.7\ \text{mm}$ 药柱的 BTATz 不爆轰。相比之下,HMX 和 DHT 的燃烧压力指数为 0.87 和 0.75,HMX 的燃烧速率为 $2\ \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 时 ($10\ \text{MPa}$ 下),DHT 为 $6\ \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[3]。

美国在研究用于航空发动机灭火装置的 SPGG (固体推进气体发生剂)技术时,研究表明含 BHT、GZT 和联四唑胍盐 (GBT) 的推进剂^[5],其燃烧速度均大于 $63.5\ \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ (在 $7\ \text{Mpa}$ 下),含有 5-AT/BTATz 的推进剂的燃速也可达到 $33\ \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$,压力指数为 0.7 (燃烧压力为 $7 \sim 19\ \text{Mpa}$);不仅出口燃气温度降低 10%~20%、灭火剂组分的喷射效率明显提高、喷射出口无明火,而且减少了灭火装置的体积、重量。

另外, Hiskey 还认为^[4], 由于燃烧速度快、低信号特征、成气量大和降温作用好等特点, 高氮含能材料也可应用于枪炮发射药技术。

3.3 气体发生剂

以高氮含能化合物为主要成分的气体发生剂, 具有燃烧速度快、成气量大、低温燃烧、有害气体少等特点, 其综合性能较传统的非叠氮化钠基气体发生剂有了明显提高。

麻省理工学院自动控制系统实验室的 Burns 等人, 把 BHT、BTA 和 DHT 等高氮化合物代替叠氮化钠作为汽车安全气囊气体发生剂组分, 进行了大量的实验研究。文献^[20]中以 BHT 非金属盐作燃料, 配方不再使用敏感性较高的点火剂, 提高了点火性能, 成气量大且固体残渣少; 其中 BHT 铵盐/相稳定硝酸铵/硝酸铯体系气体转化率达到 97%, 燃速为 $11.43 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ (在 7 MPa 下), 燃烧稳定无熄火现象。而 BTA/CuO 与 NaN_3/CuO 气体发生剂相比^[21], 燃烧温度低(约 $800 \sim 1200 \text{ }^\circ\text{C}$)、燃速达 $30 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ (在 7 MPa 下) 且固体残渣少, 同样条件下 NaN_3/CuO 燃烧温度约为 $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ 、燃速为 $25 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$; 文献表明^[22], 含 BHT 盐或偶氮四唑类高氮化合物的汽车安全气囊气体发生剂, 不仅解决了传统的硝酸铵基非叠氮化钠气体发生剂的热不稳定性, 而且其燃烧性能、气体成气量、毒害性及出口温度等都有所改善。

3.4 烟火技术

Los Alamos 国家实验室的研究人员^[15,16]进行了高氮物质在少(无)烟型烟火技术方面的研究, 其中以 BHT、BTA 及其它们的盐类化合物为燃料, 配以氧化剂高氯酸铵、小量的金属盐或高氮化合物金属盐着色剂, 得到各种色彩纯正、观赏价值高的少烟烟花^[15], 而 DHT 用于室内烟火技术的研究^[23]。随着 BHT、DHT 等生产工艺的改进, 其广泛应用将成为可能, 将在烟火技术和产品方面有广阔的应用前景。

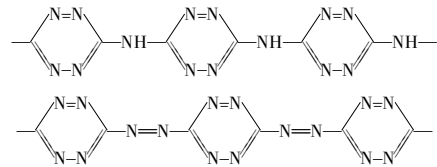
4 展望

以上是近年来国外四嗪四唑高氮化合物的最新研究进展, 高氮含能材料初步展示了较好的含能材料应用前景, 必将成为含能材料领域的一个重要研究课题。作者认为, 目前的研究已较好地反映了其应用前景, 但是还不能完全说明其应用潜力, 还需要进行更多的研究工作。

合成研究方面, 存在的问题是, 有的合成反应步骤多, 有些起始物用氰化物而毒性高, 有些起始物未工业

化或难以获得, 有些目标物的产率低。

理论研究方面, 相关的文献很少见到, 需要新的化合物及其优良性能来显示其发展潜力, 需要新的简易合成路线来展示其应用潜力, 还应开展高氮含能化合物的高分子合成及其性能研究, 合成出新型高氮含能聚合物。此外, 从理论上讲电子聚合物的导电和发光能都与 π 电子的激发态相关^[24], 而类苯结构的高氮聚合物由于含有与苯聚合物相似的大 π 键, 有望成为新型的导电高分子材料, 推测的导电高氮聚合物的结构如下:



应用技术研究方面, 高氮含能化合物, 可在低钝感低特征信号推进剂和钝感高能炸药的应用方面展示出良好的应用前景, 如硼与高氮含能化合物组成的含能材料, 从理论上讲, 利用氮作为氮型氧化剂, 能生成放热量很大的氮化硼, 这种氮硼型固体推进剂的比冲可达 300 s 以上, 氮硼型混合炸药的能量将不低于 DRX 并且钝感。

参考文献:

- [1] Hiskey M, Chavez D, et al. Progress in high-nitrogen chemistry in explosives, propellants and pyrotechnics [A]. Proc. 27th International Pyrotechnics Seminar [C], July 16 ~ 21, USA: Colorado, 2000: 3 - 14.
- [2] Hiskey M, Chavez D. Insensitive high-nitrogen compounds [R]. NTIS No: DE-2001-776133, 2001.
- [3] Hiskey M, Chavez D, et al. Propellant containing 3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazine or salts thereof [P]. US 6458227, 2002.
- [4] Hiskey M, Goldman N, Stine J. High-nitrogen energetic materials derived from azotetrazolate [J]. J. of Energetic Materials, 1998, 16: 119 - 127.
- [5] Yeu-Cheng Lu, Paul H Wierenga. Advanced propellant/additive development for fire suppressing gas generators [A]. Proceedings of Halon Options Technical Working Conference [C]. 2000 : 361 - 370.
- [6] Chavez D, Hiskey M, Naud D. High-nitrogen fuels for low-smoke pyrotechnics [J]. J. Pyrotech. 1999, 10: 17 - 36.
- [7] Burns S P, Moquin L A. Non-azide gas generating compositions for airbag inflation with low autoignition temperature [P]. US, 6007647, 1999.
- [8] Marcus H J, West Covina. Tetrazine compounds [P].

- US,3244702,1966.
- [9] Chavez D, Hiskey M. 1,2,4,5-Tetrazine based energetic materials[J]. J. of Energetic Materials, 1999, 17:357 - 377.
- [10] Hiskey M, Chavez D, et al. Preparation of 3,3'-azobis (6-amino-1,2,4,5-tetrazine) [P]. US 6342589, 2002.
- [11] Jochen Kerth, Stefan LÖbbecke. Synthesis and characterization of 3,3'-azobis (6-amino-1,2,4,5-tetrazine) DAAT- A new promising nitrogen-rich compound [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2002, 27: 111 - 118.
- [12] Hyoda shunji, Kita Masaharu, et al. Two-step method for manufacture of 5,5'-bi-(1H-tetrazole) diammonium salt as inflating composition for vehicle [P]. EP 1035118, 2000.
- [13] Hyoda shunji, Kita Masaharu, et al. Process for the preparation of 5,5'-bi-1H-tetrazole diammonium salts using hydrazine hydrate and dicyan as starting materials [P]. US, 20010029301.
- [14] Hyoda shunji, Kita Masaharu, et al. Process for the preparation of highly pure 5,5'-bi-1H-tetrazole diammonium salts [P]. US, 20020058820.
- [15] Hiskey M, Chavez D, Darren N. Low-smoke pyrotechnic compositions based on high-nitrogen, low-carbon energetic bistetrazoles and bis (tetrazoyl-5-yl)-amines [P]. US 6214139, 2001.
- [16] Hiskey M, Chavez D, et al. Low-smoke pyrotechnic compositions [P]. US 6312537, 2001.
- [17] Norris W P, Henry R A. Cyanoguanyl azide chemistry [J]. Journal of the American Chemical Society, pp. 650 - 660, Mar. 1964.
- [18] Highsmith T K, Hajik R M, et al. Methods for synthesizing and processing bis-(1(2)H-tetrazol-5-yl)-amine [P]. US, 5468866, 1995.
- [19] Naud D, Hiskey M. Preparation of bis-(1(2)H-tetrazol-5-yl)-amine monohydrate [P]. US20030060634, 2003.
- [20] Khandhadia P S, Burns S P, Williams G K. High gas yield non-azide gas generants [P]. US, 6201505, 2001.
- [21] Highsmith T K, Blau R J, Lund G K. Bitetrazoleamine gas generant composition [P]. US, 5682014, 1997.
- [22] Khandhadia P S, Burns S P. Thermally stable nonazide automotive airbag propellants [P]. US, 6306232, 2001.
- [23] Chavez D, Hiskey M, et al. The utility of 3,6-dihydrazino-1,2,4,5-tetrazine (DHT) in indoor pyrotechnics [A]. Proc. 24th International Pyrotechnics Seminar [C], July 27 ~ 31, USA; Monterey California, 1998: 161 - 177.
- [24] 何天白, 胡汉杰. 功能高分子与新技术. 北京: 化学工业出版社, 2001.

Progress in High-nitrogen Energetic Materials Derived from Tetrazine and Tetrazole

YANG Shi-qing, YUE Shou-ti

(College of Aeronautic and Material Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: The research developments of high-nitrogen energetic materials are reviewed. The synthesis and properties of some new compounds derived from tetrazole and tetrazine, especially 3,6-dihydrazino-1,2,4,5-tetrazine (DHT), 3,3'-azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine) (DAAT), 3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazine (BTATz) and 5,5'-bitetrazole (BHT) are discussed. Because of their much more positive heats of formation and higher density, these high-nitrogen compounds are unique in their gas generating ability with a little or without smoke and produced residue. They may have a great future for applications in insensitive explosives, low signature propellants, gas generants and low-smoke pyrotechnics.

Key words: material science; high nitrogen energetic material; review; tetrazine; tetrazole; insensitive explosive; low signature propellant; gas generant